

# Metakaolin – egy új cement kiegészítő anyag

Mlinárik Lilla

BME Vegyész- és Biomérnöki Kar, [lilla.mlinarik@gmail.com](mailto:lilla.mlinarik@gmail.com)

Kopecskó Katalin

BME Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék, [katalin@eik.bme.hu](mailto:katalin@eik.bme.hu)

**ÖSSZEFOGLALÁS:** Az agyag alapú ásványi keverékek új lehetőségeket nyitnak a betontechnológia számára. A főként kaolinit tartalmú nyersanyagból előállított, nagy reaktivitású metakaolin (high-reactivity metakaolin, HRM), elsősorban teljesítmény növelés szempontjából, nagy jelentőségű cement kiegészítő anyaggá válhat. Ehhez hozzájárul az is, hogy a cementipar a széndioxid kibocsátás 7 %-áért felelős. A különböző kiegészítő anyagok használatával ez az érték jelentősen csökkenthető, mert mind előállításuk, mind felhasználásuk során kevesebb CO<sub>2</sub> keletkezik. Fontos helyettesítő anyagok a metakaolinnon kívül a szilikapor, kohósalak, pernye. Ezek közül azonban a legkisebb ökológiai lábnyoma a metakaolinnak van, ezért használatának lehetősége egyre inkább előtérbe kerül

*Kulcsszavak:* kaolin, metakaolin, puccolán, cement hidratáció

## 1 BEVEZETÉS

A kaolin a porcelángyártás legfontosabb nyersanyaga. Ásványi alkotóeleme alumínium-szilikát tartalmú agyagásvány, a kaolinit. Neve a kínai Kao-ling-ből ered, melynek jelentése „fehér hegy”, ahol már a XIV. században fejtették a porcelán alapanyagául szolgáló kaolint, majd égetést követően készítették belőle a „tojáshéj” vékonyságú porcelánt. A porcelángyártásnál a kaolint kvarchoz és földpáthoz keverik, ez a fehér képlékeny anyag a porcelán alapanyaga. Porcelángyártáson túl felhasználják még a kerámia-, a festék-, a papír-, a kozmetikai és az élelmiszeriparban.

A kaolin nyersanyaga a metakaolin gyártásnak is, melyet a kaolin hőkezelése, kalcinálása útján nyernek. A metakaolint, előállításuk során kialakuló puccolános (kötőképes) tulajdonságai révén, a cementipar és a betongyártás új alapanyagaként használják fel. Metakaolinnal, rejtett hidraulikus tulajdonságai révén, a cement egy része helyettesíthető. A cementhidratáció során a keletkező kalciumhidroxiddal lép reakcióba, ez az ún. puccolános reakció. Nemcsak a hidrátációs létrehozásában van szerepe, hanem a cementnél kisebb szemcsemérete elősegíti a tömörebb szövet kialakulását is. A tömör szövet csökkenti a betonok áteresztőképességét, növelve ezzel időállóságát és ellenálló képességét. Így alkalmazási területe főként a különleges betonok (nagy teljesítőképességű beton, HPC).

## 2 A METAKAOLIN ELŐÁLLÍTÁSA

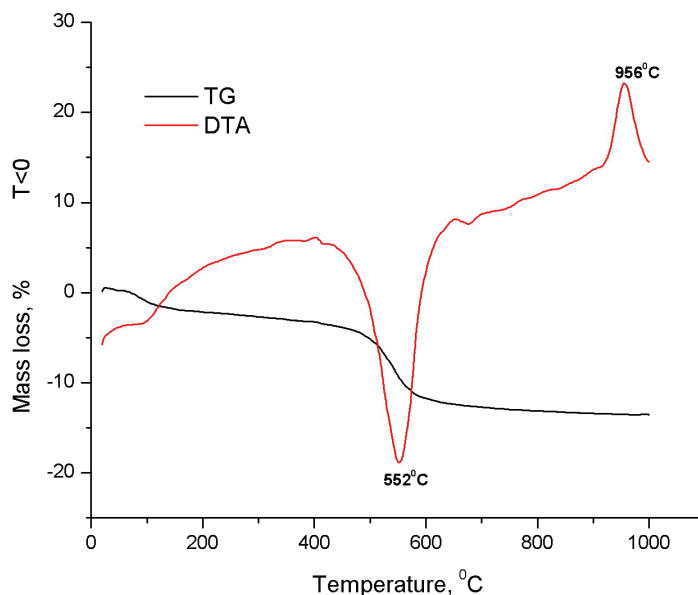
### 2.1 Mi a metakaolin?

A metakaolin mesterséges ásvány. Az elnevezés magába foglalja azt a kalcinált anyagot, amely tartalmazza a kaolin komponenseit. Ezek alakulnak át a feldolgozás során egy metastabil, reakcióképes anyaggá, metakaolinná. A metakaolin alumino-szilikátok speciális ásványi módosulata. Szilikátkémiai képlete AS<sub>2</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2 SiO<sub>2</sub>). A metakaolin szemcsemérete a cement és a mikroszilika szemcsemérete közé esik, átlagos értéke 3-6 μm. Fajlagos felülete 15000 m<sup>2</sup>/kg.

Kaolin a különböző bányászati eljárások végtermékeként megjelenő iszapban is előfordulhat. Első lépésként ezt az iszapot tisztítják, eltávolítják a felesleges szennyeződések, majd termikus aktiválás következik. Az alapanyagként szolgáló kaolin ásványi összetétele közelítőleg (tömegszázalékban) 65% kaolinit, 31% kvarc, 2% muszkovit és 2% egyéb ásvány.

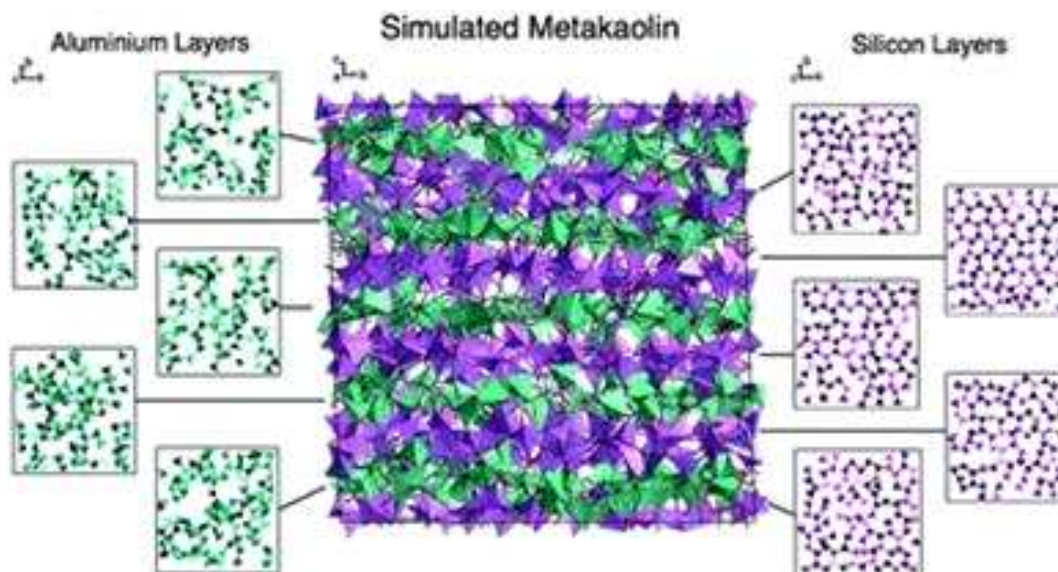
## 2.2 A termikus aktiválás lépései

A kalcinálással, a hőkezelés során, a nyersanyag termikus aktiválásával hozzuk létre a metakaolin puccolános tulajdonságát. A termikus aktiválás lépései a következők: 100 és 200°C között az agyag-ásvány elveszti az adszorbeált víz szinte teljes mennyiségét (a kaolin közelítőleg 14% vizet tartalmaz). 500 - 800°C között a kaolinit kalcinálása zajlik, ahol a maradék víz is eltávozik (dehidratáció). Maga a dehidratációs folyamat endoterm, vagyis nagy mennyiségű energia befektetése szükséges ahhoz, hogy a kémiailag kötött, rétegek közötti (SiO<sub>2</sub> és Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rétegek) közötti hidroxicsoportok (-OH) eltávozzanak a rendszerből (1. ábra) (Ilić et al., 2010).



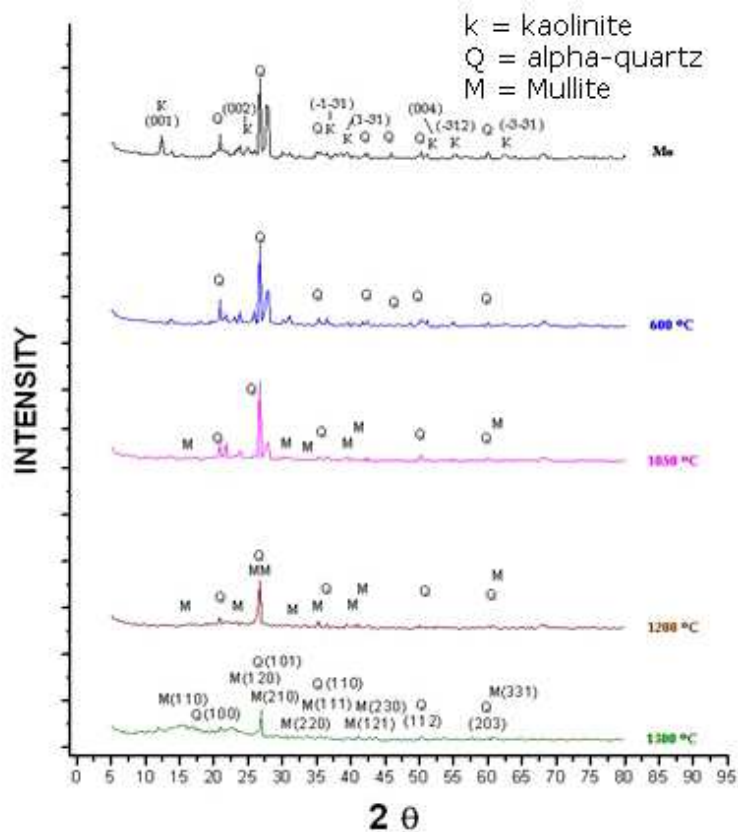
1. ábra. A kaolin hőkezelése során végbemenő termikus átalakulások (Ilić et al., 2010)

A víz eltávolítása után a szerkezet összeomlik (kollapszus következik be), kialakul az amorf alumínium-szilikát, más néven metakaolin fázis. Ezek a lépések eredményezik a puccolános aktivitás kialakulását. A metakaolin megőrzi a kiindulási anyag két-dimenziós, lemezes szerkezetét, de a továbbiakban nem sorolható a kristályos anyagok körébe (Bellotto et al., 1995). A lemezes szerkezet jelentősen hozzájárul az előnyös tulajdonságok kialakulásához (Raiteri et al., 2010) (2. ábra).



2. ábra. Metakaolin két dimenziós szerkezete (Raiteri et al., 2010)

A túlégetést meg kell előzni, mert a szinterkezési reakció tűzálló mullitot hoz létre, amely már nem tud részt venni a cement kötési folyamatában. A 3. ábrán láthatók a különböző hőfokokon történt hőkezelések során kialakult fázisok (Reyes López, Rodríguez, 2008).



3. ábra. A kaolin hőkezelése során keletkező fázisok (Reyes López, Rodríguez, 2008)

A kemencében való feldolgozás után porítják az anyagot, csomagolják, vagy silókban tárolják. A metakaolin hidrophil tulajdonságú, ezért előnyösebb a folyékony (szuszpenzió) formában történő tárolás.

### 3 A METAKAOLIN REAKCIÓMECHANIZMUSA

Az elsődleges reakció víz jelenlétében a metakaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , szilikátkémiai képlete:  $\text{AS}_2$ ) és a cement hidratációjából származó kalcium-hidroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , szilikátkémiai képlete: CH) közötti reakció. Ez a reakció kalcium-szilikát-hidrát (CSH) gél eredményez, kristályos termékekkel együtt, amely tartalmaz kalcium-alumínium-hidrátot (CAH) ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ -hexagonális hidrát,  $\text{C}_3\text{AH}_6$ -hidrogránát) és kalcium-alumínium-szilikát-hidrátot (CASH). A kristályos termék mennyisége az  $\text{AS}_2$ /kalcium-hidroxid aránytól, illetve a reakció hőmérsékletétől függ.

A puccolános reakció hasonló az ASR reakcióhoz (alkáli-szilika reakció), amely egy sav-bázis típusú reakció a kovásv és a kalcium-hidroxid között. Az alkáli-szilika reakcióban kialakuló CSH gél azonban hátrányos a felhasználásra kerülő beton szempontjából. A reakció a következő reakció egyenlettel írható le:



A hidratációs reakciók mértéke jelentősen függ a metakaolin reaktivitási szintjétől (ez utóbbit befolyásolják az előállítási körülmények, illetve a kiindulási anyag tisztasága). A metakaolin reaktivitása ún. Chapelle-tesztel állapítható meg, amely a metakaolin által megkötött kalcium-hidroxid mennyiségét adja meg (Siddique, Klaus, 2009).

A kalcium-hidroxid mennyisége a már megszilárdult beton termoanalitikai (TG, illetve DTA) vizsgálatával határozható meg. Ezen kívül becsülhető még a puccolános aktivitás a hidratált puccolán-cement pépben lévő elreagálatlan puccolán (metakaolin) mennyiségéből is. Az ún. aktivitási index meghatározható még az MSZ EN 450-1:2005 szabvány szerint is.

$$PI = (f_{cp}/f_{cc}) \quad \text{vagy} \quad PI = (f_{cp}/f_{cc}) \cdot 100 [\%]$$

ahol  $f_{cp}$  a CEM I 42,5 N- típusú cementből + metakaolinból készített szabványos próbatestek nyomószilárdsága, valamint  $f_{cc}$  CEM I 42,5 N típusú cementből készített szabványos próbatestek nyomószilárdsága.

#### 4 A METAKAOLIN FELHASZNÁLÁSA

##### 4.1 A metakaolin nyújtotta előnyök

A járulékos cementáló anyagok elengedhetetlenek a nagy szilárdságú, illetve nagy teljesítőképességű betonok gyártásakor. A cement- vagy betoniparban felhasznált kiegészítő anyagok általában könnyen elérhető, egyszerű anyagok: ipari, illetve egyéb folyamatok melléktermékei. Gyakran felhasznált anyag a pernye, szilikapor, kohósalak, rizspelyva hamuja, metakaolin. Több vizsgálati szempontból is az egyik legjellemzőbb hatásuk: a cementkőben nagy mennyiségben jelenlévő kalcium-hidroxid mennyiségét csökkentik. Ez - a korábbi felfogással ellentétben - nem káros, amennyiben a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fogyasztással párhuzamosan, a puccolános reakció során nagyobb mennyiségben keletkeznek kalcium-szilikát-hidrátok (CSH). A kötőanyag szilárdságát ezek a CSH fázisok adják. Másrészt a kalcium-hidroxid az adalékanyag szemcsék tapadását csökkenti a betonban. A kiegészítő anyagok használata során tehát fontos cél a szoros érintkezési zóna kialakítása a kötőanyagmátrix és a kiegészítő anyag szemcsék között. Ezt a szoros érintkezést a céltudatosan beállított reaktivitással lehet elérni: a szemcséknek szorosan be kell tapadniuk a kötőanyagmátrixba (Hillemeier, Hüttl, 2000).

A HRM (high-reactivity metakaolin) tulajdonságainak tudományos alaposságú vizsgálatával csak néhány éve foglalkoznak. Ez, az elsősorban puccolános keverékekhez használt anyag átveheti az eddig alkalmazott cement kiegészítő anyagok szerepét. Ez annak köszönhető, hogy hatására jelentősen megnő a beton nyomószilárdsága, illetve ezzel együtt csökken az áteresztőképesség, ami meggátolja, hogy a káros anyagok, mint például a kloridionok, behatoljanak a szerkezetbe (előidézve ezzel a betonacél vagy acélszál korrózióját). Ezen kívül megemlítendő, hogy a metakaolin használható az újabban egyre divatosabbá váló dizájn- és látszóbetonok gyártásához is (Metakaolin Might, 1996). Fontos szempont, hogy a metakaolin előállításakor lényegesen kevesebb  $\text{CO}_2$  keletkezik a többi, hasonló tulajdonságokkal rendelkező kiegészítő anyaghoz képest. Ezen kívül, ellentétben a főként mészkövet felhasználó cementgyártással, ahol a klinkergyártás a karbonátok hőbomlásából származó széndioxidot kibocsátja a légkörbe, a metakaolin esetében - a termikus aktiválás során - a dehidratációból származó víz távozik el az anyagból. Továbbá a gyártás vég hőmérséklete is lényegesen alacsonyabb, így az energia igény kisebb. Összefoglalva, a metakaolin felhasználásával mérsékelhető a betongyártás széndioxid (ökológiai) lábnyoma.

A metakaolin felhasználása eddig az USA-ban terjedt el leginkább. Itt elsősorban felhőharcolók előre gyártott elemeinek előállításában használják fel. Ezen kívül különböző hídelemek gyártásánál is felhasználták (Metakaolin Might, 1996). A metakaolin fehér cementtel való együttes alkalmazása látszóbetonban különleges, nagy teljesítményű fehér betont eredményez (Cassar et. al, 2003) (4. ábra).



4. ábra. Misericordia Jubileum templom, Róma (Cassar et. al, 2003)

Felhasználási területként fontos megemlíteni, hogy olyan szerkezetekben alkalmazzák előszeretettel, ahol fontos a gyors szilárdulás. Hasonlóan a mészköliszt adagolás hatásához az öntömörödő betonokban, a metakaolinnal készített betonok konzisztenciája és viszkozitása is megváltozik, a finom szemcseméret ún. „krémes” állapot kölcsönöz a betonnak. A metakaolinnal módosított betonnal való munka egyszerűbb, mivel ennek bedolgozása nem igényel akkora technikai háttérrel, mint a normál betonoké. Ez köszönhető annak, hogy az anyag hidrophil (vízkedvelő), így gyorsabb a diszperziója (Siddique, Khan, 2011).

Elsősorban nagy teljesítményű, nagy szilárdságú, illetve könnyűbetonok előállításához, valamint az előregyártásban használják fel. A metakaolin megjelenik többek között az acél- és üvegszál-erősítésű betonokban, valamint a habarcsok, vakolatok, stukkók és egyéb javító anyagok előállításában is.

Legfőbb előnye, hogy jelentősen növeli mind a nyomó-, mind a hajlító szilárdságot, ugyanakkor csökkenti a permeabilitást, ezzel növelve, a kémiai ellenálló képességet és tartósságot. Csökkenti az alkáli-szilika reaktivitást, a zsugorodást, elősegíti a bedolgozhatóságot, és gyorsítja a beton szilárdulást. Csökkenti a beton kivirágzását. Fontos tulajdonsága, hogy világos színével javítja a végtermék külső megjelenését is (Siddique, Klaus, 2009).

#### 4.2 A metakaolin különleges alkalmazásai

Napjainkra megnőtt az igény olyan különleges, nagy teljesítőképességű betonok (high performance, ultra high performance concretes) alkalmazása iránt. A frissbeton összetételét, majd az abból kialakuló szilárd beton tulajdonságait a kívánt igényeknek megfelelően lehet kialakítani (taylor made concretes). Ezek a betonok aztán megbízhatóan használhatók szélsőséges környezeti hatások vagy akár meglehetősen korrozív körülmények között is. Ez utóbbiba tartoznak a szennyvíztisztító telepek, szennyvízcsatornák, hűtőtornyok, biogáz üzemek.

A széntüzelésű erőművek építéskor a mai műszaki színvonalon a megtisztított füstgázt hűtőtornyokon át a szabad légterbe vezetik. A füstgázok kondenzálnak a kémények felületén, a kondenzátum kémhatása erősen savas, ami vegyileg támadja a betont. Ennek kivédése érdekében a hűtőtornyok belső felületét általában különböző műgyanta bevonattal látják el. A bevonatok költsége az összes építési költség közel 15%-át teszi ki. Az első olyan hűtőtorny, amely belső bevonat nélkül készült, 2002-ben helyezték üzembe a Köln melletti Niederaussem-ben. A hűtőtorny betonjához, ellentétben az MSZ 4798-1:2004 betonszabványban leírtakkal, az XA3 környezeti osztályhoz a minimálisan előírt 340 kg/m<sup>3</sup> cementtartalom helyett csak 230 kg/m<sup>3</sup> cementet használtak fel, a cementen kívül azonban adagoltak még kőszénpernyét és szilikaport is. Méréstechnikailag igazolták a különböző szemcseméretű kötőanyagok ideális keverési arányát, amellyel megvalósították a lehető legtömörebb, szoros illeszkedést (Hillemeier, Hüttl, 2000) (5. ábra).



5. ábra. Hűtőtorny Niederaussem-ben (Hillemeier, Hüttl, 2000)

A szennyvizek kémhatása pH 7-8 közötti, de gyakran előfordul pH 4-es, vagy akár kisebb is. A szennyvizek szállítását végző betoncsövekben általában nem a szennyvíz, hanem a folyadékszint feletti légtérben keletkező biogén kénsav okozza a betonkorróziót. A savas környezetben a lúgos kémhatású beton károsodása, betonkorrózió figyelhető meg. A betonkorróziós reakciók nagy része a szabad kalcium-hidroxid és a korrozív közeg között jön létre. A pH csökkenésével jelentősen növekszik az ásványi savak cementkövet korrodáló hatása. Legjelentősebb a kénsav hatása. Ennek pH-ja akár 1, illetve az alatti értékre is csökkenhet. Meghatározott környezeti feltételek között a szennyvíz iszapüledékében lévő kénvegyületeket anaerob baktériumok redukálják, mialatt kénhidrogén (H<sub>2</sub>S) keletkezik. Ebből, egy átalakulási folyamatban, aerob baktériumok közreműködésével, alakul ki a biogén (biológiai eredetű) kénsav. A kénsav hatására a cementkötésű építőanyagokon oldási, vagy savkorrózió alakul ki. A nagy kénsav-koncentráció a cementkő szabad mész és hidrát fázisai között reakciókat eredményez, legtöbbször vízdoldható szulfát sók képződése közben. Az ilyen extrém környezeti feltételeknek általában olyan betonok felelnek meg, amelyben a tiszta portlandcement egy részét valamilyen cement kiegészítő anyaggal, pl. metakaolinnal helyettesítik.

## 5 ÖSSZEFOGLALÁS

A metakaolin mesterséges, metastabil ásvány, amelyet kaolinból kalcinálással állítanak elő. Előállításánál az alapanyagból nem távozik széndioxid a légkörbe, továbbá a gyártás energia igénye a cementklinkerénél jóval kisebb, tehát a metakaolin felhasználásával mérsékelhető a betongyártás széndioxid (ökológiai) lábnyoma. Puccolános aktivitása révén a mikroszilika és a szilikapor mellett nagy teljesítő képességű betonok készítésénél van szerepe, cement helyettesítő, kiegészítő anyagként. A puccolános reakcióban fogyasztja a cementhidratációban keletkező kalcium-hidroxidot, és a kialakuló kalcium-szilikát-hidrátok mellett kalcium-aluminát-szilikát-hidrátok is létrejönnek, amelyeknek a beton kémiai ellenálló képességére van hatása. Ezen túlmenően néhány µm-es szemcseméretével szoros illeszkedés valósul meg: a tömör szövet nemcsak nagyobb szilárdságot, hanem kisebb átteresztőképességet is biztosít a metakaolinnal készített betonnak.

## IRODALMI HIVATKOZÁS

- Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G. and Clark, S.M. 1995. Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation. *Phys. Chem. Minerals*, 22 (4), 207–214.
- Cassar, L., Pepe, C., Tognon, G., Guerrini, G.L., Amadelli, R. 2003. White cement for architectural concrete, possessing photocatalytic properties. In: Grieve, G, Owens, G. (eds) *Proc. of the 11th Int. Congr. on the Chemistry of Cement*, Durban, vol IV.
- Hillemeier, B. and Hüttel, R. 2000. Säureresistenter Beton mit einstellbarer Festigkeit für den höchsten Kühlturm der Welt. *Ulmer Beton- und Fertigteil-Tage*, Ulm, 2000. február 1-3. konferencia kiadvány, 142-157.
- Ilić B.R.; Mitrović A.A. and Miličić L.R. 2010. Thermal Treatment of Kaolin Clay to Obtain Metakaolin. *Hemijaska Industrija*, Belgrade, Serbia, 64 (4), 351–356
- Parker, C.D. 1945. The Function of Thiobacillus concretivorus (Nov.Spec.) in the Corrosion of Concrete Exposed to the Atmospheres Containing Hydrogen Sulphid. *Austr. Journal of Exp. Biol. and Med.Sci.* 23.
- Raiteri, S.P., Marks, N. and Wright, K. 2010. Dehydroxylation of Kaolinite to Metakaolin - a Molecular Dynamics Study. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, 2118-2125.
- Reyes López, S.Y. and Rodríguez, J.S. 2008. Characterization of Microstructure in Experimental Triaxial Ceramic Body. *AZojomo online Journal (ISSN 1833-122X) Volume 4*, DOI : 10.2240/azojomo0270
- Siddique, R. and Khan, I.M. 2011. Supplementary Cementing Materials, *Engineering Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 175-176.
- Siddique, R. and Klaus, J. 2009. Influence of Metakaolin on the Properties of Mortar and Concrete: A review, *Applied Clay Science*, Vol. 43, 392-400.